

P127745

Kazuhiko ISOGAWA  
etal.

12/09/03

BSKB

703-205-8000

0754-0194P

1 of 1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日

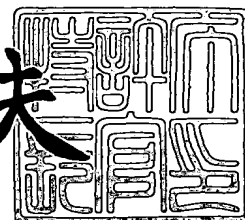
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 7 6 7 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 5 7 6 7 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 住友ゴム工業株式会社

2 0 0 3 年 9 月 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 1 7 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 30902

【提出日】 平成14年12月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A63B 37/00  
C09D175/00

【発明の名称】 ゴルフボール及びゴルフボール用塗料

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

    【氏名】 五十川 一彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

    【氏名】 藤澤 光一

【特許出願人】

    【識別番号】 000183233

    【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

    【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100067828

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

    【識別番号】 100075409

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 植木 久一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708180

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボール及びゴルフボール用塗料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴルフボール本体表面上に塗膜が設けられているゴルフボールであって、

前記塗膜の膜厚は、 $6\mu\text{m}$ ～ $13\mu\text{m}$ であり、

前記塗膜の基材樹脂は、水性ポリオールとポリイソシアネートとを硬化させてなり、前記水性ポリオールの水酸基価は、 $50$ 以上 $100\text{mg KOH/g}$ 未満であって、かつ、その重量平均分子量が $4000$ ～ $20000$ であることを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のゴルフボール製造用の 2 液硬化型ウレタン系塗料であって、

前記塗料は、水性ポリオールの水性液とポリイソシアネートとを含み、前記水性ポリオールの水酸基価は、 $50$ 以上 $100\text{mg KOH/g}$ 未満であって、かつ、その重量平均分子量は $4000$ ～ $20000$ であることを特徴とするゴルフボール用塗料。

【請求項 3】 前記水性ポリオールは、水性ウレタンポリオール、水性アクリルポリオール、水性ポリエステルポリオール及び水性アルキド樹脂より成る群から選択される少なくとも 1 種である請求項 2 に記載のゴルフボール用塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴルフボール本体表面に塗膜が設けられているゴルフボール及びその塗料に関するものであり、より詳細には、環境問題を配慮して、揮発性有機溶剤の使用量を低減した塗料及びかかる塗料を用いて製造されるゴルフボールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ゴルフボールの表面には、光沢を付与したり、マークを保護するために塗膜が

設けられている。前記塗膜には、打撃時の衝撃によっても剥離しない耐久性や、太陽光や雨などに対しても変色や劣化をしない耐候性などが要求されており、従来より、ウレタン系やエポキシ系などの溶剤系塗料が使用されている。しかしながら、近年、環境問題から、ゴルフボールの製造工程における揮発性有機溶剤の使用量を減量する試みが図られている。例えば、特許文献 1 には、水酸基価が 1 0 0 ～ 3 0 0 の水溶性ウレタンポリオールと親水性基含有ポリイソシアネートからなるゴルフボール用水系塗料が開示されている。

#### 【 0 0 0 3 】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 7 1 0 2 7 号公報（第 2 項）

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

特許文献 1 が開示している水系塗料では、水溶性ウレタンポリオールの水酸基価が 1 0 0 ～ 3 0 0 と高いために、反応に時間がかかり、生産効率が低下するという問題がある。さらに、上記の水系塗料から形成される塗膜では、ゴルフボールに要求されるような耐衝撃性を満足することが難しい。

#### 【 0 0 0 5 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、生産効率を低下させることなく、耐衝撃性に優れる塗膜が形成されているゴルフボール及びかかるゴルフボールを製造するのに好適に用いられる塗料を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明のゴルフボールとは、ゴルフボール本体表面上に塗膜が設けられているゴルフボールであって、前記塗膜の膜厚は、 $6\ \mu\text{m}$  ～  $13\ \mu\text{m}$  であり、前記塗膜の基材樹脂は、水性ポリオールとポリイソシアネートとを硬化させてなり、前記水性ポリオールの水酸基価は、50 以上  $100\ \text{mg KOH/g}$  未満であって、かつ、その重量平均分子量が  $4000 \sim 20000$  であることを特徴とする。また、本発明のゴルフボール製造用の 2 液硬化型ウレタン系塗料は、水性ポ

リオールの水性液とポリイソシアネートとを含み、前記水性ポリオールの水酸基価は、50以上100mg KOH/g未満であって、かつ、その重量平均分子量は4000～20000であることを特徴とする。前記水性ポリオールは、水性ウレタンポリオール、水性アクリルポリオール、水性ポリエステルポリオール及び水性アルキド樹脂より成る群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明のゴルフボールについて説明する。本発明のゴルフボールは、ゴルフボール本体表面上に塗膜が設けられており、前記塗膜の基材樹脂は、水性ポリオールとポリイソシアネートとを硬化させてなり、前記水性ポリオールの水酸基価は、50以上100mg KOH/g未満であって、かつ、その重量平均分子量が4000～20000であることを特徴とする。尚、本発明において、「水性ポリオール」には、ポリオール成分が水に溶解することができる「水溶性ポリオール」と、ポリオール成分が水に分散することができる「水分散性ポリオール」との両方が含まれる。いずれの場合にも、揮発性有機溶剤を低減することができるからである。

#### 【0008】

前記水性ポリオールの水酸基価 (mg KOH/g) は、50以上、好ましくは55以上であって、100未満、より好ましくは95以下であることが好ましい。水性ポリオールの水酸基価が50未満では、塗膜とゴルフボール本体との密着性が低下するからである。また、前記水酸基価が100以上では、ポリイソシアネートとの反応に時間がかかるので、生産性が低下する。前記水酸基価は、JIS-K1557に準じて、例えば、電位差滴定法により測定することができる。

#### 【0009】

前記水性ポリオールは、重量平均分子量は、4,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは6,000以上であって、20,000以下、より好ましくは17,000以下、さらに好ましくは15,000以下である。前記重量平均分子量が4,000未満では、乾燥に時間がかかり生産性が低下し

、20,000超では、相対的に水酸基価が低下して、ゴルフボール本体との密着性が低下するからである。水性ポリオールは、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定することができる。

#### 【0010】

前記水性ポリオールは、その水酸基価と重量平均分子量が上述した範囲に属し、少なくとも2以上のヒドロキシル基を有するものであれば、特に限定されない。前記水性ポリオールとしては、例えば、水性ポリエステルポリオール；水性ポリエーテルポリオール；水性ウレタンポリオール；水性アクリルポリオール；水性アルキド樹脂；ポリビニールアルコール；及び、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体；などが挙げられ、これらの中でも水性ポリエステルポリオールを使用することが極めて好ましい。水性ポリエステルポリオールを使用すると、得られるウレタン系塗膜の耐衝撃性が良好になるからである。

#### 【0011】

前記水性ポリエステルポリオールは、上述したように、水溶性ポリエステルポリオールまたは水分散性ポリエステルポリオールのいずれであってもよく、例えば、カルボキシル基を有するポリエステルポリオールやスルホン基を有するポリエステルポリオールなどが挙げられる。前記水性ポリエステルポリオールとして特に好ましいのは、カルボキシル基を有する水性ポリエステルポリオールであり、かかるカルボキシル基を塩基で中和して水性化することができる。

#### 【0012】

前記カルボキシル基を有する水性ポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオールを合成する公知の方法により合成することができ、例えば、（低分子量の）ポリオールと多塩基酸とを重縮合させて得ることができる。

#### 【0013】

前記ポリエステルポリオールを水性化するためのカルボキシル基は、ポリオール成分または多塩基酸成分のいずれからでも導入することができる。ポリエステルポリオールにカルボキシル基を導入するポリオール成分としては、ジメチロール

プロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸などが挙げられる。カルボキシル基を導入するポリオール以外のポリオール成分としては、ポリエステルポリオールの合成に公知のポリオールを挙げることができ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、ビスフェノールA等のジオールや、トリメチロールプロパン、グリセリンなどのトリオール等を挙げることができ、単独、或いは、2種以上を組合わせて使用してもよい。

#### 【0014】

また、ポリエステルポリオールにカルボキシル基を導入できる多塩基酸成分としては、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができる。前記カルボキシル基を導入する多塩基酸以外の多塩基酸としては、ポリエステルポリオールの合成に用いられる公知の多塩基酸成分を挙げることができ、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸などの二塩基酸が挙げられる。前記多塩基酸は、単独で、或いは、2種以上を組合わせて使用してもよい。

#### 【0015】

前記水性ポリエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコールを挙げることができる。

#### 【0016】

前記水性ウレタンポリオールとしては、分子鎖中にウレタン結合を有し、ヒドロキシル基を複数有するものであれば特に限定されず、例えば、上述した水性ポリエステルポリオールおよび／または水性ポリエーテルポリオールとポリイソシ



アネートとをポリオール成分のヒドロキシル基がポリイソシアネートのイソシアネート基に対して過剰になるように反応させることにより得られる。

#### 【0017】

本発明において、硬化剤として使用するポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2以上有するものであれば特に限定されず、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートの混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート(TODI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ポリイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H<sub>12</sub>MDI)、水素添加キシリレンジイソシアネート(H<sub>6</sub>XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂環式ポリイソシアネート又は脂肪族ポリイソシアネート等のうちの1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、耐候性を向上するという観点から、非黄変性のポリイソシアネート(TMxDI、XDI、HDI、H<sub>6</sub>XDI、IPDI、H<sub>12</sub>MDIなど)が好ましく使用される。

#### 【0018】

また、ポリイソシアネートとしては、親水性基を導入した水分散性のポリイソシアネートを使用してもよい。水分散性のポリイソシアネートを使用することにより、水性ポリオールとの硬化反応を均一に行うことができるからである。

#### 【0019】

前記水性ポリオールとポリイソシアネートとの配合比率は、特に限定されないが、NCO/OH(モル比)が0.8以上、より好ましくは0.9以上、さらに好ましくは1以上であって、1.6以下、より好ましくは1.5以下であることが望ましい。NCO/OH(モル比)が0.8未満であると、硬化反応が不十分となってタック感が残り、塗膜にほこりや汚れが付着しやすくなる。一方、NCO/OH(モル比)が1.6超であると、残存しているイソシアネート基が水分

と反応しCO<sub>2</sub>を発生するので、塗膜中に気泡が生じやすくなるからである。

#### 【0020】

本発明のゴルフボールの塗膜は、上記基材樹脂の他、さらに必要に応じて、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、蛍光増白剤、ブロッキング防止剤などの、一般にゴルフボールに使用され得る添加剤を含有していてもよい。

#### 【0021】

前記塗膜の膜厚は、6  $\mu$ m以上13  $\mu$ m以下である。膜厚が6  $\mu$ m未満になると継続的な使用により塗膜が磨耗消失しやすくなり、膜厚が13  $\mu$ mを超えるとディンプルの効果が低下してゴルフボールの飛行性能が低下するからである。また、前記塗膜は、その膜厚が上記範囲内であれば単層構造、或いは、2層以上の多層構造を有していてもよく、好ましくは単層構造を有する。単層構造であれば、塗装工程を簡略化できるからである。また、前記塗膜は最外層のクリアーペイント層としてもよく、顔料を含有させたエナメルペイント層とすることもできる。エナメルペイント層とする場合には、さらにクリアーペイント層を設けてもよい。

#### 【0022】

次に、本発明の2液硬化型ウレタン系塗料について説明する。本発明の2液硬化型ウレタン系塗料は、前記水性ポリオールの水性液とポリイソシアネートとを含むものであれば、特に限定されず、有機溶剤を含有しても良い。前記有機溶剤は、例えば、水性ポリオールの水性液の調製を容易にするために使用されるものであり、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの有機溶剤を挙げることができる。また前記有機溶剤として、いわゆる造膜助剤を使用することも好ましい態様である。造膜助剤は、水性ポリオールの水性を容易にすると同時に、塗膜の造膜性を高めて、塗膜物性を向上することができるからである。また、造膜助剤は揮発性が低いため、揮発性有機溶剤の使用量の低減にも繋がる。

#### 【0023】

前記造膜助剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレ

ングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコール 2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコール系のエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのグリコール系のエステル系溶剤などを挙げることができ、これらのなかでもエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。エチレングリコールモノメチルエーテルは、水に易溶するので、水性ポリオールの水溶性の調製が容易になるからである。これらの有機溶剤若しくは造膜助剤は、単独であるいは、2 種以上を組合わせて使用してもよい。

#### 【0024】

前記有機溶剤若しくは造膜助剤は、水性ポリオール 100 質量部に対して、1 質量部以上、さらに好ましくは 3 質量部以上であって、20 質量部以下、さらに好ましくは 13 質量部以下使用することが望ましい。20 質量部超になると、塗料コストを高めるだけでなく、揮発性成分を低減するという目的にそぐわなくなる。また、1 質量部未満になると、塗膜の造膜性が低下したり、水性ポリオールの水性化が困難になる傾向があるからである。

#### 【0025】

水性ポリオールの水性化は、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基含有ポリオールの場合は、かかるカルボキシル基を塩基などで中和することにより水性化することができる。カルボキシル基を中和する塩基としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミンなどの 1 級アミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどの 2 級アミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの 3 級アミン、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を使用することができる。また、分子内にポリエチレンオキサイド鎖を有する水性ポリエーテルポリオール、ポリビニールアルコール、セルロース誘導体などの場合は、単に水と混合して、攪拌することにより水性化すること

ができる。また、必要に応じて加熱しながら溶解してもよい。

#### 【0026】

前記水性ポリオールの水溶性の濃度は、20質量%以上、より好ましくは25質量%以上であって、65質量%以下、より好ましくは60質量%以下であることが好ましい。20質量%未満であると、水性ポリオールと硬化剤のポリイソシアネートとの硬化反応が遅くなるからである。また、65質量%超であると、粘度が高くなって、塗工性が低下するからである。

#### 【0027】

本発明の2液硬化型ウレタン系塗料は、上記基材樹脂成分の他、さらに必要に応じて、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、蛍光増白剤、ブロッキング防止剤、レベリング剤、スリップ剤、粘度調整剤などの、一般にゴルフボール用塗料に含有され得る添加剤を含有していてもよい。

#### 【0028】

本発明では、ゴルフボール本体表面上に、上記2液硬化型ウレタン系塗料を塗布し、乾燥することにより塗膜を設ける。塗料の塗布方法は特に限定されず、2液混合型塗料の塗布方法として公知の方法を採用することができる。例えば、水性ポリオールの水溶性液とポリイソシアネートとを混合した後、エアースプレーガン、静電塗装などを使用してゴルフボールに塗布することができる。また、ゴルフボールの表面は、洗浄やサンドブラストなどの表面処理を予め施しておいてもよい。スプレーガンで塗装する場合には、水性ポリオールの水溶性液とポリイソシアネートとを少量ずつ混合して使用してもよいし、2液定比率ポンプを使ってスプレーガン直前の塗料輸送経路でスタティックミキサーのようなラインミキサーを通して連続的に2液を定比率で混合してもよいし、混合比制御機構を備えたエアースプレーシステムを用いることもできる。次いで、ゴルフボールの表面に塗布された2液硬化型ウレタン系塗料を、例えば、50℃未満の温度で0.5～2時間乾燥すれば、塗膜を形成することができる。

#### 【0029】

本発明では、ゴルフボール本体の構造は特に限定されず、ワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール以上のマルチピース

ゴルフボール、或いは、糸巻きゴルフボールであってもよい。いずれの場合であっても、本発明を好適に適用できるからである。本発明のゴルフボールの製法について、ツーピースゴルフボールの態様を例にとって説明するが、本発明は、かかる製法およびツーピースゴルフボールに限定されるものではない。

### 【0030】

ツーピースゴルフボールのコアとしては、従来より公知のコアを使用することができ、例えば、基材ゴムとしてのジエン系ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤を含むゴム組成物を加熱プレスして成形したものであることが好ましい。前記ジエン系ゴムとしては、特に、反発に有利なシス結合が40%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上のハイスポリブタジエンを用いることが好ましい。前記共架橋剤は、炭素数が3～8個の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその金属塩、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸の金属塩が用いられ、金属としては、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ナトリウムが好ましく用いられ、より好ましくは亜鉛が用いられる。このような共架橋剤の使用量は、基材ゴム100質量部あたり20～50質量部が好ましい。また、架橋開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。具体的には、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられ、これらのうちジクミルパーオキサイドが好ましく用いられる。有機過酸化物の配合量は、基材ゴム100質量部に対して0.2～1.5質量部が好ましく、より好ましくは0.3～1.0質量部である。前記コア用ゴム組成物には、基材ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤に加えて、さらに、酸化亜鉛や硫酸バリウム等の比重調整剤、老化防止剤、色粉等を適宜配合することができる。前記コア用ゴム組成物の加熱プレス成型条件は、ゴム組成に応じて適宜設定すればよいが、通常、130～200℃で10～60分間加熱するか、あるいは130～150℃で20～40分間加熱した後、160～180℃で5～15分間と2段階加熱することが好ましい。

### 【0031】

上記のようにして得られたコア上にはカバーを被覆して、ゴルフボール本体を

作製する。前記カバー材料としては、例えば、アイオノマー樹脂やウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂、2液硬化型ウレタン樹脂、バラタまたは硬質ゴムなどを挙げることができる。また、カバーを被覆してゴルフボール本体を作製する際には、通常、表面にディンプルと呼ばれるくぼみが形成される。さらに、ゴルフボール本体表面は、必要に応じて、マークや塗膜との密着性を向上するために、サンドブラスト処理のような研磨処理がなされてもよい。

### 【0032】

上記製法では、ツーピースゴルフボールの態様を例にとって説明したが、例えば、糸巻きゴルフボールの場合には、糸巻きコアを使用すればよく、スリーピース以上のマルチピースゴルフボールの場合には、コアとカバーとの間に少なくとも1層以上の中間層を設けることができる。前記糸巻きコアは、センターとそのセンターの周囲に糸ゴムを延伸状態で巻き付けることによって形成した糸ゴム層とから成り、従来より公知のものを使用することができる。センターとしては液系（リキッドセンター）またはゴム系（ソリッドセンター）のいずれを用いてもよい。また、上記センター上に巻き付ける糸ゴムは、糸巻きゴルフボールの糸巻き層に従来から使用されているものと同様のものを使用することができ、例えば、天然ゴムまたは天然ゴムと合成ポリイソプレンに硫黄、加硫助剤、加硫促進剤、老化防止剤等を配合したゴム組成物を加硫することによって得られたものを用いてもよい。糸ゴムはセンター上に約10倍に引き伸ばして巻きつけて糸巻きコアを作製する。

### 【0033】

また、スリーピース以上のマルチピースゴルフボールの中間層としては、例えば、ポリウレタン樹脂、アイオノマー樹脂、ナイロン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂；ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。ここで、アイオノマー樹脂としては、例えば、エチレンと $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の少なくとも1部を金属イオンで中和したもの、またはエチレンと $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸と $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも

一部を金属イオンで中和したものが挙げられる。前記中間層には、さらに、硫酸バリウム、タングステン等の比重調整剤、老化防止剤、顔料などが配合されていてもよい。

### 【0034】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲の変更、実施の様子は、いずれも本発明の範囲内に含まれる。

#### 〔評価方法〕

##### ①耐衝撃性

ツルーテンパー社製のスイングロボットに5番アイアンを装着し、ヘッドスピード34 m/sで150回繰返し打撃した後、下記の評価基準に基づいて評価した。

◎：塗膜の剥離がなかった。

○：塗膜の剥離面積が全塗膜の5%以下

△：塗膜の剥離面積が全塗膜の5%超20%以下

×：塗膜の剥離面積が全塗膜の20%超

##### ②塗膜乾燥性

ゴルフボールに2液硬化型ウレタン系塗料を塗布した後、40℃のオーブンで乾燥し、塗膜のタック（べとつき）感がなくなるまでの時間を測定した。

### 【0035】

#### 〔2液硬化型ウレタン塗料の調製〕

##### 水性ポリオール1の合成

反応容器にネオペンチルグリコール45部、イソフタル酸29.8部、アジピン酸13部、無水トリメリット酸7.8部を入れ窒素雰囲気下で230℃、5時間反応させた。その後、温度を190℃に下げ、無水トリメリット酸4.4部を加えて、2時間反応させた。反応終了後、エチレングリコールモノエチルエーテルを加えて、不揮発分80質量%に希釈した後、50℃まで冷却し、さらに、イオン交換水8部を添加して30分攪拌した。その後、ジメチルエタノールアミン

5. 5部を加えて1時間攪拌しながら中和し、さらに、イオン交換水70部を添加して1時間攪拌した。得られた水性ポリエステルポリオールの水酸基価は53（ドライベース）であり、重量平均分子量は15,500であった。

#### 【0036】

##### 水性ポリオール2の合成

反応容器にネオペンチルグリコール44部、イソフタル酸30.2部、アジピン酸12部、無水トリメリット酸9.2部を入れて、窒素雰囲気下で230℃、4時間反応させた。その後、温度を190℃に下げ、無水トリメリット酸4.6部を加えて、2時間反応させた。反応終了後、エチレングリコールモノエチルエーテルを加えて、不揮発分80質量%に希釈した後、50℃まで冷却し、さらに、イオン交換水8部を添加して30分攪拌した。その後、ジメチルエタノールアミン5.5部を加えて、1時間攪拌しながら中和し、さらに、イオン交換水70部を添加して1時間攪拌した。得られた水性ポリエステルポリオールの水酸基価は75（ドライベース）であり、重量平均分子量9,560であった。

#### 【0037】

##### 水性ポリオール3の合成

反応容器にネオペンチルグリコール43部、イソフタル酸30.2部、アジピン酸12.6部、無水トリメリット酸9.2部を入れて、窒素雰囲気下で230℃、4時間反応させた。その後、温度を190℃に下げ、無水トリメリット酸5部を加えて、2時間反応させた。反応終了後、エチレングリコールモノエチルエーテルを加えて、不揮発分80質量%に希釈した後、50℃まで冷却し、さらに、イオン交換水8部を添加して30分攪拌した。その後、ジメチルエタノールアミン5.5部を加えて1時間攪拌しながら中和し、さらに、イオン交換水70部を添加して1時間攪拌した。得られた水性ポリオールの水酸基価は93（ドライベース）であり、重量平均分子量は4,800であった。

#### 【0038】

##### 水性ポリオール4の合成

反応容器にネオペンチルグリコール42.2部、イソフタル酸30.2部、アジピン酸10部、無水トリメリット酸12.6部を入れて、窒素雰囲気下で23



0℃で、4時間反応させた。その後、温度を190℃に下げ、無水トリメリット酸5部を加えて、さらに2時間反応させた。反応終了後にエチレングリコールモノエチルエーテルを加えて、不揮発分80質量%に希釈した後、50℃まで冷却し、イオン交換水8部を添加して30分攪拌した。その後、ジメチルエタノールアミン5.5部を加えて1時間攪拌しながら中和し、さらに、イオン交換水70部を添加して、1時間攪拌した。得られた水性ポリオールの水酸基価は105であり、重量平均分子量は3,550であった。

### 【0039】

#### 水性ポリオール5の合成

反応容器にネオペンチルグリコール45.5部、イソフタル酸29.5部、アジピン酸15.6部、無水トリメリット酸5部を入れ、窒素雰囲気下で230℃、5時間反応させた。その後、温度を190℃に下げ、無水トリメリット酸4.4部を加えて4時間反応させた。反応終了後、エチレングリコールモノエチルエーテルを加えて、不揮発分80質量%に希釈した後、50℃まで冷却し、イオン交換水8部を添加して30分攪拌した。その後、ジメチルエタノールアミン5.5部を加えて、1時間攪拌しながら中和し、さらに、イオン交換水70部を添加し1時間攪拌した。得られた水性ポリオールの水酸基価は44（ドライベース）であり、重量平均分子量は21,000であった。

### 【0040】

水性ポリオール1～5のそれぞれと、硬化剤のヘキサメチレンジイソシアネートとをイソシアネート基／ヒドロキシル基＝1.2（モル比）となるように混合して、2液硬化型ウレタン系塗料1～5を調製した。

#### [ツーピースゴルフボールの作成]

##### ①コアの作製

表1に示す配合のコア用ゴム組成物を混練し、半球状キャビティを有する上下金型内で160℃で13分間加熱プレスすることにより直径39.3mmの球状コアを得た。

### 【0041】

【表 1】

コア配合	配合量(質量部)
ポリブタジエンゴム	100
酸化亜鉛	5.6
アクリル酸亜鉛	22.0
炭酸カルシウム	21.0
ジクミルパーオキサイド	1.85

## 【0042】

ポリブタジエンゴム：J S R（株）製のBR11

## ②カバー組成物の調製

表2に示した配合の材料を、二軸混練型押出機によりミキシングして、ペレット状のカバー用組成物を調製した。押出条件は、スクリュー径45mm、スクリュー回転数200rpm、スクリューL/D=35であり、配合物は、押出機のダイの位置で200～260℃に加熱された。

## 【0043】

【表 2】

カバー配合	配合量(質量部)
ハイミラン1605	40
ハイミラン1706	30
ハイミラン1707	30
酸化チタン	2

## 【0044】

ハイミラン1605：三井デュポンポリケミカル（株）製のナトリウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体アイオノマー樹脂

ハイミラン1706：三井デュポンポリケミカル（株）製の亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体アイオノマー樹脂

ハイミラン1707：三井デュポンポリケミカル（株）製のナトリウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体アイオノマー樹脂

## ③ゴルフボール本体の作製

上記で得たカバー用組成物を、前述のようにして得たコア上に直接射出成形することによりカバー層を形成し、直径 42.7 mm を有するツーピースゴルフボール本体を作製した。カバー成形用上下金型は、半球状キャビティを有し、ディンプル付きで、ディンプルの一部が進退可能なホールドピンを兼ねている。上記ホールドピンを突き出し、コアを投入後ホールドさせ、80 トンの圧力で型締めした金型に 210℃ に加熱した樹脂を 0.3 秒で注入し、30 秒間冷却して型開きしてゴルフボールを取り出した。

#### 【0045】

得られたゴルフボールの表面をサンドブラスト処理をして、マーキングを施した後、先に調製した 2 液硬化型ウレタン系塗料 1～5 をエアガンで塗布し、40℃ のオーブンで塗料を乾燥させ、厚み 10  $\mu$ m の塗膜を形成した。塗膜の乾燥性、及び、形成された塗膜の耐衝撃性について評価した結果を表 3 に示した。

#### 【0046】

【表 3】

2液硬化型ウレタン系塗料	1	2	3	4	5
水性ポリオールの水酸基価 (mgKOH/g)	53	75	93	105	44
重量平均分子量	15500	9560	4800	3550	21000
塗膜乾燥時間(時間)	1	1.5	1.5	5	1
耐衝撃性	○	◎	○	△	×

## 【0047】

表 3 中、2 液硬化型ウレタン系塗料 1 ～ 3 は、水性ポリオールの水酸基価 (mg KOH/g) が 50 以上 100 未満の範囲であって、かつ、重量平均分子量が 4,000 ～ 20,000 を満たす場合である。いずれの場合も塗膜の乾燥時間が 1.5 時間以内であり、耐衝撃性にも優れていた。

## 【0048】

一方、2 液硬化型ウレタン系塗料 4 は、水酸基価が 105 の水性ポリオールを使用しているために、硬化剤との反応に 5 時間を要した。また、水性ポリオール の重量平均分子量が 3,550 と低いために、耐衝撃性も低下する傾向にあった。また、2 液硬化型ウレタン系塗料 5 は、重量平均分子量が 21,000 の水性ポリオールを使用したために、耐衝撃性が低下したものと考えられる。

【 0 0 4 9 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、揮発性有機溶剤の使用量を低減することができ、生産効率を低下させることなく、耐衝撃性に優れた塗膜が形成されているゴルフボールを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 揮発性有機溶剤の使用量を低減し、かつ、生産効率を低下させることなく、耐衝撃性に優れる塗膜が形成されているゴルフボール及びかかるゴルフボールを製造するのに好適に用いられる塗料を提供する。

【解決手段】 水性ポリオールの水溶性液とポリイソシアネートとを含む 2 液硬化型ウレタン系塗料であって、前記水性ポリオールの水酸基価は、5 0 以上 1 0 0 m g K O H / g 未満であって、かつ、その重量平均分子量が 4 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 であることを特徴とする塗料を使用する。

特願 2 0 0 2 - 3 5 7 6 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 2 3 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区筒井町 1 丁目 1 番 1 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社